

## **ANALYSE DE LA PYROLYSE MENAGEE DU BOIS PAR UN COUPLAGE TG-DSC-IRTF**

*J. J. Weiland, R. Guyonnet et R. Gibert*

Centre SPIN, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne  
Cédex 2, France

(Reçu le 21 Février 1997)

### **Abstract**

This paper deals with thermal degradation of wood at low pyrolysis temperature. Chemical modifications are investigated in order to explain the new properties of treated wood.

**Keywords:** chemical modifications, pyrolysis, wood

### **Introduction**

Le bois est un matériau composé de tissus cellulaires d'origine végétale. Anisotrope, hygroscopique et vulnérable aux attaques biologiques, il faut le stabiliser et le préserver. Un des enjeux de la recherche dans le domaine du bois est de mettre au point des traitements de stabilisation dimensionnelle et de préservation moins polluants et plus performants que les traitements par voie chimique.

Ainsi, une pyrolyse ménagée sous atmosphère contrôlée (rétification du bois [1]) réduit de façon notable l'hygroscopie, l'instabilité dimensionnelle et la biodégradabilité du bois. Cet article a pour but l'étude du comportement thermique du bois aux premiers instants de la pyrolyse en comparant les feuillus et les résineux et en distinguant les parties anatomiques du bois: duramen (bois de coeur) et aubier (bois vivant de périphérie).

### **Partie expérimentale**

#### *Le matériau*

Le bois étudié est issu du châtaignier (*Castanea sativa*) pour les feuillus, du pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) et du pin maritime (*Pinus maritima*) pour les résineux. Les comportements du bois de coeur (duramen) et de l'aubier de ces essences ont été étudiés. Le matériau, qui ne subit pas de séchage préalable, est pyrolysé sous forme de copeaux.

## Technique d'analyse

Le comportement thermique des copeaux de bois est étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG). Les gaz de séchage et de décomposition sont analysés simultanément avec l'analyse thermique par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le montage est constitué d'un appareil SETARAM TGDSC 111 couplé à un spectromètre infrarouge BIORAD FTS 40 [2].

Pour toutes les analyses présentées, les expérimentations sont réalisées sous balayage d'argon avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Le bois ayant une conductivité thermique médiocre, les échantillons sont composés de copeaux (épaisseur < 1 mm).

## Résultats

### Comportement thermique du bois

Les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes TG-DSC obtenues pour le coeur et l'aubier des 3 essences étudiées. Après une phase de séchage de 80 à 120°C (pic endothermique et première perte de masse), le bois est sujet à une dégradation thermique exothermique à partir de 200°C qui s'accompagne d'une perte de masse importante après 240°C. On ne note pas de différences notables de comportement thermique entre le bois de coeur et l'aubier pour les échantillons de châtaignier et de pin maritime. L'étude du pin sylvestre révèle une anisotropie importante entre le duramen et l'aubier. Le bois issu de l'aubier est sujet à des

Comportement thermique du coeur et de l'aubier pour le châtaignier

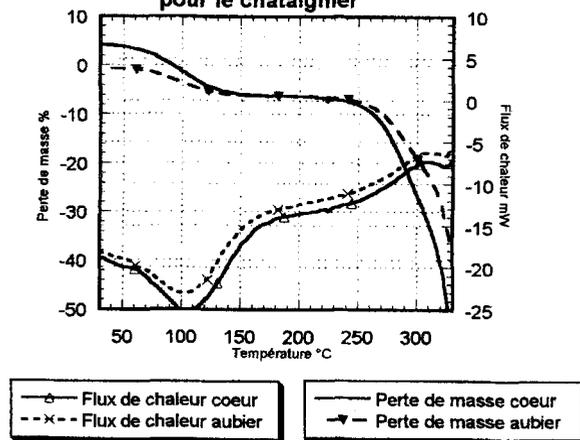


Fig. 1 Courbes TG-DSC pour le châtaignier

**Comportement thermique du coeur et de l'aubier  
pour le pin sylvestre**

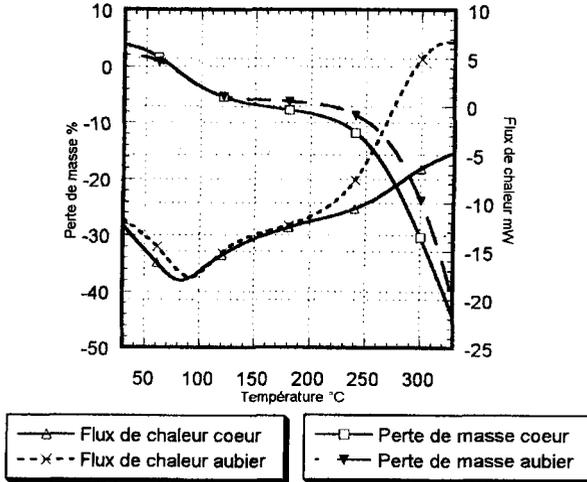


Fig. 2 Courbes TG-DSC pour le pin sylvestre

**Comportement thermique du coeur et de l'aubier  
pour le pin maritime**

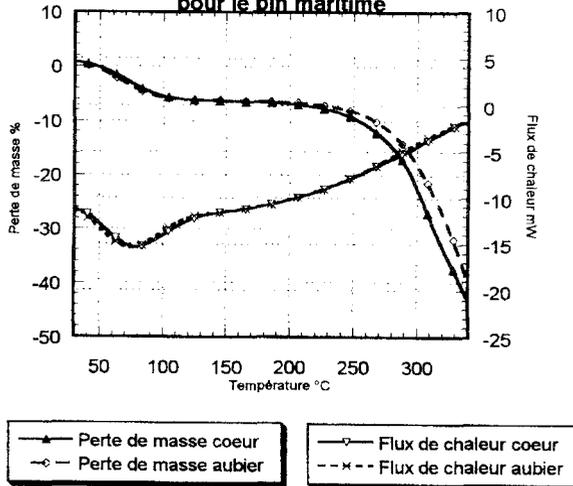


Fig. 3 Courbes TG-DSC pour le pin maritime

réactions chimiques plus exothermiques que le bois de coeur. Un simple examen visuel du pin sylvestre permet de constater un taux très important de résines au sein du duramen. Bien que les trois essences présentent des thermogrammes

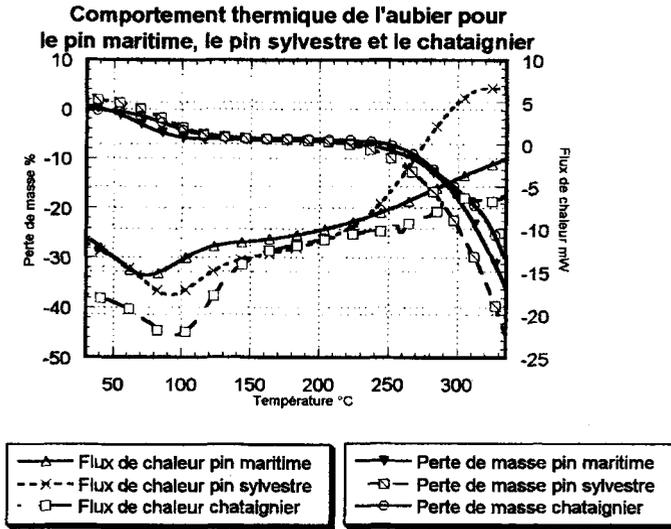


Fig. 4 Courbes TG-DSC pour le châtaignier, le pin sylvestre et le pin maritime

similaires, les résineux (pin sylvestre et pin maritime) sont thermiquement plus fragiles que les feuillus représentés ici par le châtaignier (fig. 4).

### Analyse des produits volatils de dégradation

Les spectres infrarouges des gaz émis lors de la pyrolyse ont permis de détecter les principaux composés de dégradation du bois qui sont: le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), le méthanol, l'acide acétique et le furfural (fig. 5). Ces produits ont également été mentionnés lors de l'étude de la

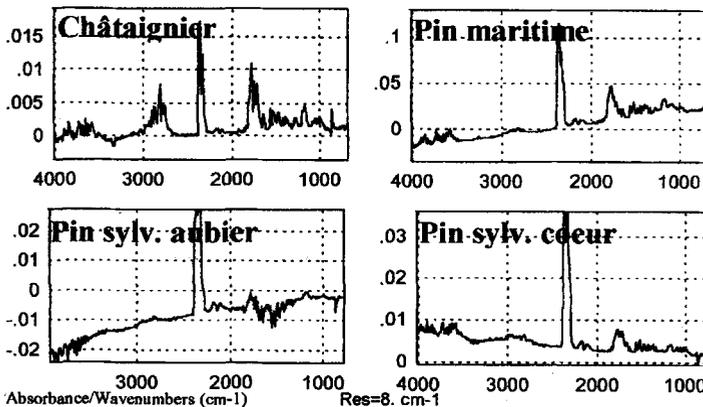


Fig. 5 Spectres IR des gaz de décomposition du bois à  $300^\circ\text{C}$

dégradation thermique du bois par d'autres auteurs [3–5]. Au cours du traitement, d'autres composés organiques, détectés par chromatographie en phase gazeuse, sont émis à l'état de traces et feront l'objet d'une autre publication.

**Tableau 1** Température d'apparition et de disparition des différents composés volatils

	Température/°C							
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	Acide acétique	Méthanol	Furfural	Organiques	Résines
Châtaignier								
Aubier								
Apparition	55	230	255	235	240	235	240	–
Maximum	110	–	–	295	–	300	285	–
Disparition	155	–	–	>350	–	>350	>350	–
Duramen								
Apparition	50	230	260	235	240	240	250	–
Maximum	100	–	–	290	330	295	280	–
Disparition	150	–	–	>350	>350	>350	>350	–
Pinsylvestre								
Aubier								
Apparition	50	240	255	275	220	–	300	–
Maximum	100	–	–	330	–	–	–	–
Disparition	145	–	–	>350	–	–	–	–
Duramen								
Apparition	55	245	255	280	230	–	300	60
Maximum	105	–	–	340	–	–	–	120
Disparition	150	–	–	>350	–	–	–	220
Pinmaritime								
Aubier								
Apparition	50	215	255	240	225	–	255	–
Maximum	90	–	–	335	–	–	–	–
Disparition	125	–	–	>350	–	–	–	–
Duramen								
Apparition	40	210	250	245	230	–	255	–
Maximum	85	–	–	–	–	–	–	–
Disparition	120	–	–	–	–	–	–	–

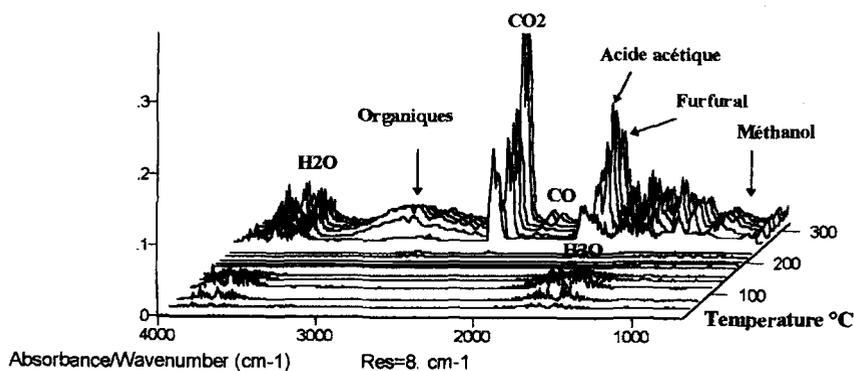


Fig. 6 Evolution des spectres IR obtenus lors de la pyrolyse du châtaignier (duramen)

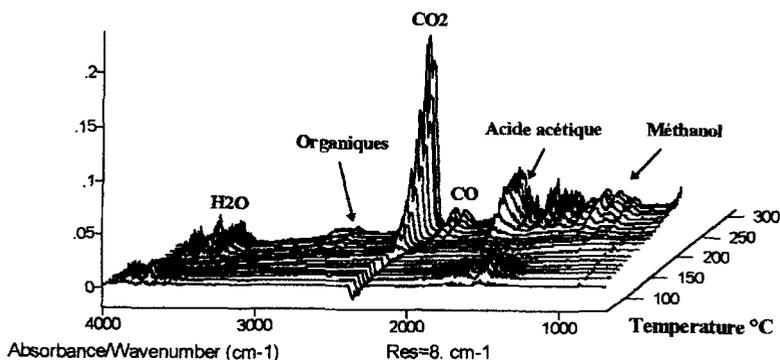


Fig. 7 Evolution des spectres IR obtenus lors de la pyrolyse du pin maritime (duramen)

Le châtaignier donne lieu à un dégagement d'acide acétique ( $1800\text{ cm}^{-1}$ ) et de furfural ( $1716\text{ cm}^{-1}$ ) plus intense que celui observé pour les résineux (pin sylvestre et pin maritime). Les figures 6 et 7 représentent l'évolution des spectres infrarouges en fonction de la température au cours de l'analyse thermique du duramen du châtaignier et du pin sylvestre. L'aubier de ces deux espèces donne lieu à des dégagements tout à fait similaires. Les spectres infrarouges enregistrés lors de la pyrolyse du pin sylvestre (fig. 8 et fig. 9) révèlent une différence de comportement entre l'aubier et le duramen. La présence de bandes d'adsorption à  $3000\text{ cm}^{-1}$  pour le duramen témoigne de la présence de molécules libres (résines) à l'intérieur du matériau. Les résineux donnent lieu à un dégagement de  $\text{CO}_2$  plus important que le châtaignier. Les températures d'apparition et de disparition des différents composés volatils sont résumées dans le tableau 1.

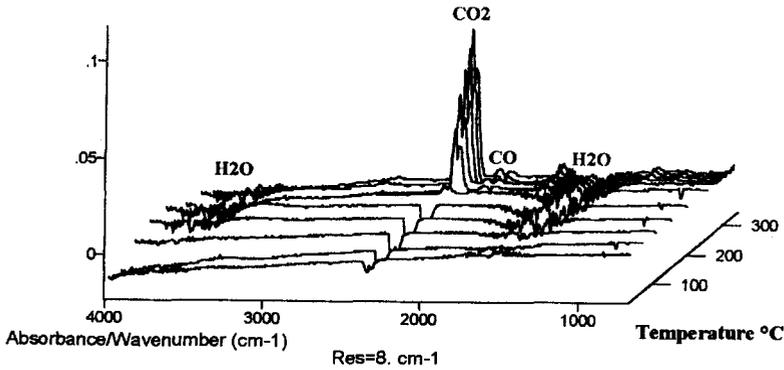


Fig. 8 Evolution des spectres IR obtenus lors de la pyrolyse de l'aubier du pin sylvestre

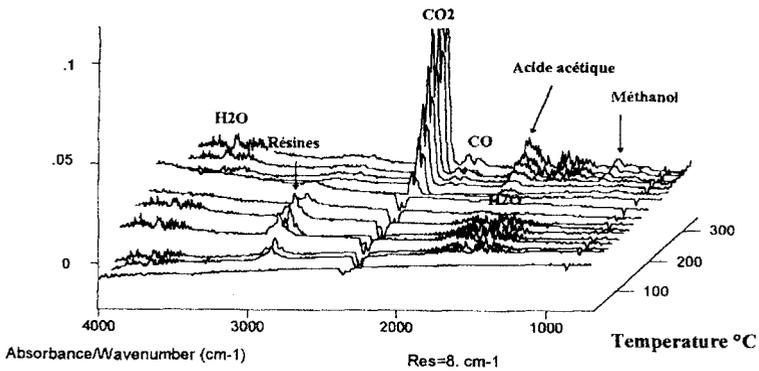


Fig. 9 Evolution des spectres IR obtenus lors de la pyrolyse du duramen du pin sylvestre

## Discussion

Le bois est un bio-composite composé de trois polymères (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) et de molécules libres encore appelées extractibles ou résines pour les résineux. La cellulose, qui ne se dégrade qu'au-delà de 300°C est thermiquement le composé le plus stable du bois. La lignine est un polymère tridimensionnel, riche en unités méthoxyle qui se dégradent très lentement à partir de 200°C. Les hémicelluloses du bois sont des polysaccharides thermiquement sensibles. Ils se décomposent rapidement au-delà de 230°C et le temps de vie des pentosanes (xylanes) n'est que de 15 minutes à 260°C [4].

Lors de la pyrolyse du bois, on observe une perte de masse importante à partir de 240°C. La composition chimique du bois et la nature des produits de décom-

position permet de préciser les principaux mécanismes de dégradation aux premiers instants de la pyrolyse.

La première étape (séchage) se caractérise par une deshydratation du matériau qui s'accompagne d'un entrainement de produits extractibles [8]. Ce phénomène est très marqué pour les résineux dont le séchage conduit à l'extraction de composés terpéniques ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, 3-carène, limonène etc...).

La dégradation thermique proprement dite est amorcée par une première étape de décarboxylation. Les groupements du type 4-O-Méthyl-D-glucuronique, présents sur les xylanes du châtaignier, sont très fragiles et se dégradent rapidement par décarboxylation. Les hémicelluloses des résineux sont riches en mannanes et galactanes qui se dégradent plus tôt que les unités 4-O-Méthyl-D-glucuronique.

Le châtaignier, contrairement au pin sylvestre et maritime, émet beaucoup d'acide acétique et de furfural. Les xyloses, qui composent principalement les hémicelluloses des feuillus, sont fortement substitués (70%) par des groupe-

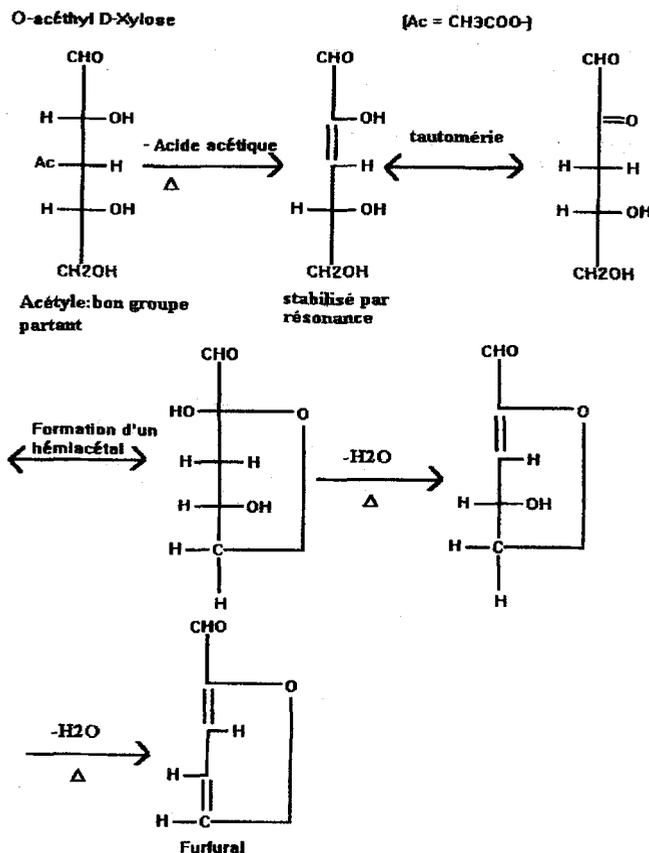


Fig. 10 Mécanisme de formation du furfural

ments acétyle. Ces groupements fragilisent [5] les xylanes du châtaignier en favorisant des réactions d'élimination sur les unités xyloses qui se dégradent finalement en furfural selon le mécanisme proposé en figure 10.

Le méthanol provient principalement de la dégradation des lignines. Les résineux contiennent plus de lignines que les feuillus et la mort cellulaire de la cellule végétale s'accompagne d'une lignification. Le bois de coeur est, de ce fait, plus riche en lignines que l'aubier. La dégradation thermique de la lignine est très lente bien qu'elle débute vers 200°C. On observe un dégagement régulier de méthanol, pour toutes les espèces étudiées, au-delà de 240°C. Le dégagement est plus important pour les résineux (par rapport aux feuillus) et pour les bois de coeur (par rapport à l'aubier) en raison du taux de lignines plus important.

Le CO et d'autres composés organiques ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) n'apparaissent qu'à des températures supérieures à 280°C. Comme pour le CO<sub>2</sub>, on retrouve plus de CO lors de la pyrolyse des résineux.

Enfin, le pin sylvestre, très riche en résines, est sujet à un dégagement de molécules organiques à des températures inférieures à 200°C. Ce phénomène est très marqué pour le duramen du pin sylvestre. Ainsi, les diverses émissions observées aux premiers instants de la pyrolyse témoignent d'une légère dégradation des lignines et d'une modification importante des hémicelluloses. Les différences de composition chimique entre les feuillus et les résineux, et entre l'aubier et le duramen des différentes espèces, se traduit par des comportements différents lors de la pyrolyse.

L'hygroscopie du bois étant fortement liée au caractère hydrophile des hémicelluloses, cela explique entre autre que le bois traité thermiquement (encore appelé bois rétifé) révèle un caractère hydrophobe qui se traduit par une stabilité dimensionnelle accrue et une meilleure résistance aux attaques biologiques [7].

## Conclusion

Le couplage des techniques TG-DSC-IRTF est une méthode très prometteuse lors de l'analyse thermique du matériau bois. Les nombreuses mesures effectuées sur un même échantillon permettent de contourner l'importante anisotropie naturelle du bois. Les dégagements gazeux enregistrés témoignent de modifications physico-chimiques importantes. Le couplage TG-DSC-IRTF semble être un bon outil de prédiction lors de traitement de bois massif. Ainsi, le traitement en four pilote du pin sylvestre confirme les différences de comportement entre le coeur et l'aubier. La condensation des gaz de pyrolyse du coeur du pin sylvestre conduit à l'apparition d'une phase organique composée de terpènes qui composent principalement les résines de celui-ci.

## Références bibliographiques

- 1 R. Guyonnet et J. Bourgois, Patent Fr. 86 14138
- 2 P. Grosseau, A. Bachiellini et B. Guilhot, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 1633.

- 3 W.F. DeGrôt, N. P. Pan, H. D. Rahman et G. N. Richards, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 13 (1988) 221.
- 4 O. Beaumont, Thèse ENSM Paris (1981)
- 5 F. Avat, Thèse ENSM Saint-Etienne (1993)
- 6 J. Kaloustian, A. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 91.
- 7 J. J. Weiland, DEA ENSM Saint-Etienne (1996)
- 8 K. Flodin et J. Anderson, *Eur. J. For. Path.*, 7 (1977) 282.